

중금속 오염 농경지 토양의 복원을 위한 토양개량법의 효과 비교

A Comparison on the Effect of Soil Improvement Methods for the Remediation of Heavy Metal contaminated Farm Land Soil near Abandoned Mines

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 강신일³⁾, Sin Il Kang 진혜근⁴⁾, Hae Geun Jin

¹⁾ 경상대학교 지역환경기반공학과 부교수, Associate Professor, Dept. of Agricultural Engineering, Gyeongsang National University

²⁾ 경상대학교농공학과대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University

³⁾ 경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

⁴⁾ 한국광해관리공단, Mine Reclamation Corp.

SYNOPSIS : A long-term field demonstration experiment of selected stabilization method to reduce the heavy metal mobility in farmland soil contaminated by heavy metals around abandoned mine site was conducted. Field demonstration experiments were established on the contaminated farmland with the wooden plate(thickness=1cm) which dimension were width=200cm, Length=200cm, height=80cm and filled with treated soil, which was mixed with lime stone and steel refining slag except on control plot. Soil samples in the plots were collected and analyzed during the experiment period(2008. 2~2008. 8) after the installation of the plots. Field demonstration experiments results showed that the application ratio of lime stone 5% was effective for immobilizing heavy metal components in contaminated farmland soil.

Keywords : heavy metal, remediation, stabilization method, field demonstration experiment, sequential extraction, CEC

1. 서 론

최근 농경지 주변에 위치하고 있는 휴·폐광산, 비위생 매립지, 산업단지 등의 환경오염유발시설로부터 농지에 유입되는 오염물질의 양이 증가하고 오염피해 사례가 빈번하게 발생하고 있다. 이러한 원인들 중에서도 지금까지 보고된 바에 의하면 휴·폐광산 주변에 위치한 농경지의 중금속 오염문제가 가장 심각한 것으로 나타나고 있다. 실제로 농림부와 농업기반공사의 자료(2004년 12월)에서 오염유형별로 조사결과에서는 1,937개 휴·폐 광산의 64%인 1,234개소가 농경지와 인접하여 있고, 대부분이 농경지 상류부에 위치하고 있는 것으로 나타났으며, 실제로 그 영향이 매우 큰 것으로 확인되고 있다.

가까운 예로 2004년 6월 경남 고성군 삼산광산 일대의 주민들에게서 “한국판 이따이-이따이”로 불리는 카드뮴 중독과 유사한 증상이 집단적으로 발생하여 휴·폐광산의 환경문제 및 관리방안 등에 대한 국민적 관심이 고조되었던 경험이 있다.

일반적으로 알려져 있는 중금속 오염토양에 대한 기존의 대책공법은 고형화방법(solidification), 유리화법(Vitrification))과 토양정화법(토양세척/산추출법(soil washing/acid extraction), 원위치 토양세정공법(in-situ soil flushing)) 등이 있지만, 현재 폐금속광산 주변에 위치한 오염농경지에 적용하기에는 경제적인 측면이나 현실적인 어려움이 있다(농촌공사, 2008).

최근에는 농경지 복원을 위한 기존 복원공법들의 대안으로, 안정화공법은 현재 우리나라에서 중금속으로 오염된 농경지를 처리하기 위해서 선택할 수 있는 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다. 안정화공법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 오염토양에 중금속 저감 물질을 적용

시켜 토양 내 중금속 존재형태를 용해도나 독성이 낮은 형태로 변환시켜 잠재적 위해성을 감소시키는 방법으로 우리나라 폐금속광산주변의 오염특성인 광범위하게 분포된 저농도의 중금속 오염토양을 처리하는데 있어서 다른 복원공법에 비하여 비용이나 효율적인 측면에서 매우 효과적이다. 실제로 최근에 한국광해관리공단에서는 광산활동으로 인하여 오염된 농경지를 대상으로 객복토를 병행한 안정화공법을 적용하여 중금속 오염 농경지에 대한 복원사업을 수행하고 있다.

그러나 최근까지 안정화 공법과 관련된 국내의 연구는 특정 중금속 성분의 저감효과에 관련되어 실내시험을 통한 안정화 처리제재의 선정과 그 적정 처리량 결정에 집중되어 있었으며, 실제 현장의 토양 및 기후특성 등이 반영된 현장적용성을 평가한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실제 광해로 인한 중금속 오염농경지에 대해서 안정화공법을 적용성을 알아보기 위하여 현장실증시험을 실시하였으며, 그 결과를 수록하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구대상지역 선정

본 연구의 대상지는 강원도 ○○지역으로서 광해로 인하여 오염된 것으로 확인된 농경지를 대상으로 하였으며, 그 위치의 위성사진은 그림 1과 같다.



그림 1 현장적용성 평가지점 위성사진

대상오염지역에서는 기존에 설계된 4가지 처리공법에 대해서 현장실증시험이 수행되었으며, 이를 위해서 처리구가 설치될 총 5개 지점에 대해서 0~30cm, 30~60cm 깊이의 심도별로 토양시료채취기를 이용하여 채취한 다음 토양공정시험방법에 따라 보관한 후, 중금속 오염농도를 분석하여 대상오염지역의 중금속 오염현황을 조사하였다.

2.2. 대상오염토양의 이화학적 특성 및 중금속 오염현황

2.2.1. 대상오염토양의 이화학적 특성

대상지역의 오염토양에 대해서는 기본적인 이화학적 특성을 조사하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 5개 지점의 토양 pH는 5.55~4.5의 범위로 밭토양의 적정범위인 6.0~6.5 보다 낮은 약산성 상태를 띠었으며, 유기물 함량은 조사토양 모두 50g/kg 이상으로 밭토양 적정범위인 20~30g/kg보다 상대적으로 높

은 유기물 함량을 나타내었다(농촌진흥청, 2004). 그리고 조사토양의 입도분포는 대부분 모래 함유비율이 높은 사양토(sandy loam)를 나타내었다.

표 1. 대상오염토양의 이화학적 특성

시료	pH	EC (dS/m)	OM (g/kg)	Ex.cation (cmol ⁺ /kg)			Texture	
				K	Ca	Mg		
밭토양 기준치	6.0~ 6.5	2.0이하	20~30	0.7~ 0.8	5.0~ 6.0	1.5~ 2.0	-	
지점	심도	-----						
1	0~30cm	5.17	0.069	61.9	0.30	6.52	1.08	Sandy Loam
	30~60cm	5.27	0.081	59.0	0.34	7.28	1.06	Sandy Loam
2	0~30cm	5.11	0.069	54.8	0.40	6.29	1.03	Sandy Loam
	30~60cm	5.55	0.063	56.0	0.31	6.47	1.09	Sandy Loam
3	0~30cm	4.82	0.062	53.5	0.33	5.85	0.91	Sandy Loam
	30~60cm	4.66	0.073	53.3	0.35	4.45	0.89	Sandy Loam
4	0~30cm	4.5	0.065	49.4	0.42	4.34	0.84	Sandy Loam
	30~60cm	4.78	0.070	50.8	0.35	5.46	0.88	Sandy Loam
5	0~30cm	4.95	0.067	64.0	0.37	6.88	1.11	Sandy Loam
	30~60cm	4.8	0.052	55.7	0.35	5.29	1.00	Sandy Loam

2.2.2. 대상오염토양의 중금속 오염현황

토양공정시험방법에 따라 분석한 대상오염토양의 중금속 농도는 표 2에 정리하였다. 대상오염토양은 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn), 비소(As)의 오염이 확인되었으며, 특히 카드뮴(Cd), 납(Pb) 그리고 아연(Zn)에 대해서는 5개 지점 모두 대책기준을 훨씬 초과하는 것으로 나타났다. 따라서 본 대상오염지역에서 토양시료채취가 이루어진 5개 지점 모두 현장실증시험을 위한 처리구를 설치하는데 있어서 적절한 지점일 것으로 판단되었다.

표 2. 대상오염지역 내 토양시료의 중금속분석결과

구분	분석항목(mg·kg ⁻¹)					
	Cu	Cd	Pb	Zn	As	
우려기준	50	1.5	100	300	6	
대책기준	125	4	300	700	15	
지점	심도	-----				
1	0~30cm	15.08	14.51	374.60	691.00	10.07
	30~60cm	17.89	13.65	467.45	507.00	10.76
2	0~30cm	11.77	11.58	398.45	972.40	10.43
	30~60cm	16.90	11.54	472.10	835.00	20.12
3	0~30cm	59.60	6.47	626.00	596.00	15.42
	30~60cm	9.95	6.78	433.25	937.60	13.86
4	0~30cm	8.00	4.84	212.85	1157.80	8.04
	30~60cm	6.44	4.56	252.60	1095.60	10.75
5	0~30cm	6.72	10.37	306.15	974.80	10.03
	30~60cm	8.11	7.14	254.25	820.60	7.88

2.3. 현장실증시험방법

2.3.1. 안정화처리재료 선정

대상오염토양의 주요 안정화 처리재료로는 일반적으로 토양 내 중금속 안정화에 널리 사용되고 있는 석회석을 선정하였으며(Hartley, 2004; Kumpiene, 2008), 산업부산물인 제강슬래그를 보조 안정화 처리재료로 선정하였다. 이상 총 2가지의 안정화 처리재료로 선정한 석회석과 제강슬래그에 대해서는 일반적인 이화학적 특성과 XRF 분석을 실시하여 그 결과를 표 3에 제시하였다.

석회석과 제강슬래그의 pH는 모두 9이상으로 높게 나타났고 특히 제강슬래그는 pH 11.07로 아주 높은 알칼리도를 보였다. 또한 XRF 분석결과 석회석은 칼슘성분을 62% 이상으로 다량 함유하고 있었으며, 제강슬래그의 경우는 철성분과 칼슘성분을 각각 35%, 33%로 비교적 높게 함유하고 있는 것으로 나타났다. 제강슬래그에 다량 함유된 철성분은 일반적으로 사용되는 안정화처리재료 중 토양 내 여러 가지 중금속 성분들에 대해서 가장 좋은 효과를 나타내는 중금속 저감물질인 것을 감안할 때(Kumpiene, 2008), 산업부산물인 제강슬래그를 석회석과 함께 중금속 안정화 처리재료로써 적용한다면, 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등으로 오염된 본 대상오염토양을 처리함에 있어서 매우 효과적일 것으로 예상되었다.

표 3. 처리재료의 이화학적 특성과 XRF 분석결과

처리재료	pH	EC (dS m ⁻¹)	XRF 분석결과(%)						
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
석회석	9.6	7.98	12.7	2.89	3.24	62.7	14.9	0.52	0.06
제강슬래그	11.07	4.95	15.7	35.6	5.33	32.9	3.9	2.34	1.33

2.3.2. 현장실증시험 처리구 제작

현장실증시험을 수행하기 위한 처리구는 그림 2에 나타난 것과 같이 가로 2m × 세로 2m, 높이 0.8m 로 오염토양에 안정화 처리재료를 혼합한 안정화층이 0.3m 그리고 그 상부에 비오염토를 0.5m 높이로 복토할 수 있도록 설계되었다.

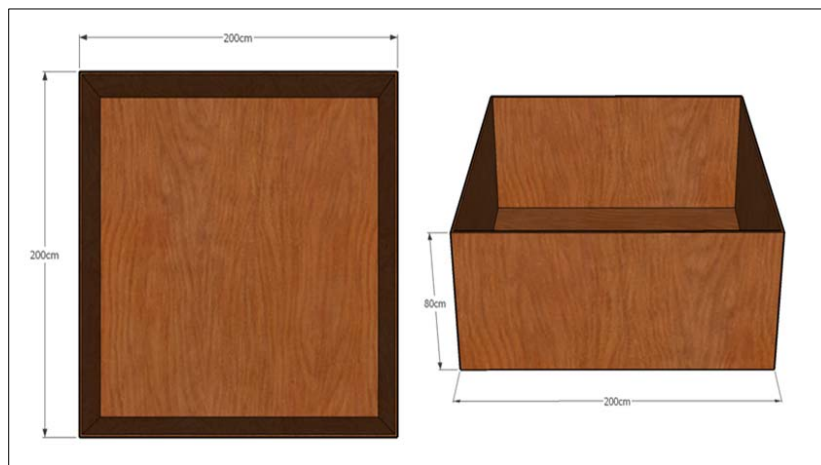


그림 2. 현장실증시험 처리구 설계단면

2.3.3. 현장실증시험 처리구 설치

대상오염지역에 총 5개 처리구가 각 처리공법별로 설치되었으며, 각 처리구 내 안정화 처리제재의 적용방법으로는 각 처리구에 충전될 오염토양을 포크레인과 삽을 이용하여 최대한 혼합한 후, 1처리구는 안정화 처리제재를 적용시키지 않고 대조구로서 오염토양만으로 충전하였으며, 2처리구는 석회석 3%와 제강슬래그 2%, 3처리구는 석회석 4%와 제강슬래그 1%, 4처리구는 석회석 3%, 5처리구는 탄산칼슘 5%로 처리제료를 첨가하여 오염토양과 혼합한 후(그림 3), 처리구 하부에서부터 0.3m 높이로 채운 다음 그 상부에 비오염토양을 0.5m높이로 복토하였다. 처리구 시공은 처리구 터파기(0.3m) → 차단막 설치 → 오염표토 안정화제혼합 및 되메우기(0.3m) → 복토(0.5m) 순서로 그림 4와 같이 진행되었으며, 그림 5는 처리구 개념도와 설치 전경을 나타낸 것이다.

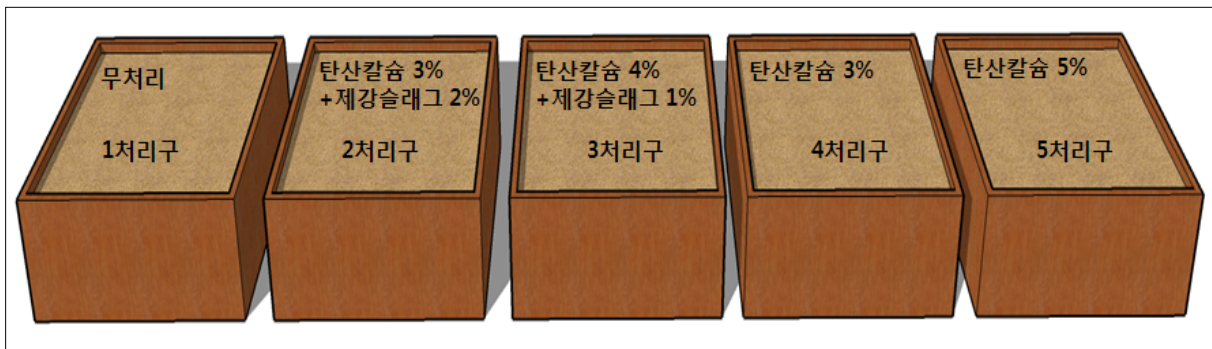


그림 3. 처리구 내 오염토양 처리 개념도



그림 4. 현장실증시험 처리구 설치 전경

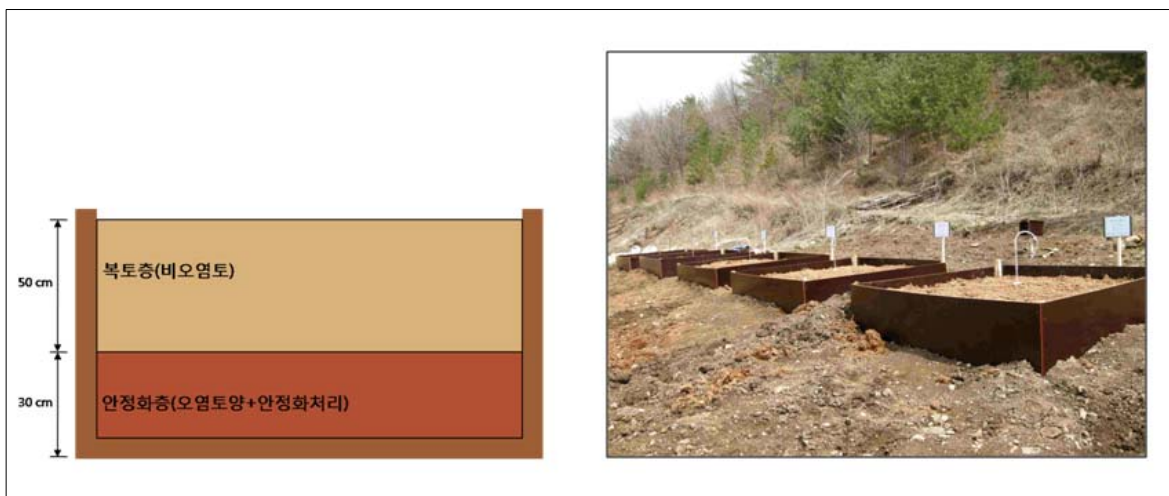


그림 5. 현장실증시험 처리구 개념도 및 처리구 전경

2.3.4. 현장실증시험 처리구내 시료 채취

현장실증시험 처리구를 설치한 직후부터 월 2회 간격으로 5개월 동안 각 5개 처리구의 안정화층인 하부 0.5m 지점의 토양을 채취하여 pH, CEC(양이온교환능력), 토양공정시험법에 의한 중금속함량 그리고 토양 내 중금속 분획특성 등을 분석하였으며, 그림 6을 시료채취전경을 나타낸 것이다.



그림 6. 현장실증시험 처리구 내 시료 채취 전경

2.4. 토양 분석

2.4.1. 토양의 이화학적특성 분석

토양 pH와 전기전도도(EC)는 토양과 물의 비율을 1 : 5로 하여 상등액에서 측정하였고 유효인산(Av. P₂O₅)함량과 CEC는 각각 Lancaster법과 1N Acetic acid법으로 분석하였으며, 치환성 양이온 함량은 1N-NH₄OAc 용액으로 침출하여 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 분석하였다(농촌진흥청, 2000). 유기물함량은 건조시료를 550℃에서 하루 동안 회화기를 이용하여 연소한 후 강열감량 값을 측정하여 조사하였으며, 토성은 ASTM 표준체와 비중계분석(Hydrometer method)을 통하여 미국농무성(USDA)에 의한 입도분류를 실시하였다.

2.4.2. 토양 내 중금속 함량분석(토양공정시험)

우리나라 토양환경보존법상의 토양오염공정시험법에 준하여 가용성분석대상물질(Cu, Cd, Pb, As)은 토양을 자연건조 후 사분(<2mm)하여 0.1N HCl(As는 1N HCl) 용액으로 용출하여 그 함량을 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)를 이용하여 정량분석하였고, 전함량분석대상물질인 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 토양시료를 100mesh 이하로 사분하여 왕수분해(HCl 21ml+HNO₃ 7ml)를 이용하여 완전분해 후 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 총 함량을 분석하였다(환경부, 2007)

2.4.3. 토양내 중금속 분획특성

연속추출방법(Sequential Extraction)은 토양 내 중금속의 결합존재 형태를 규명하기 위하여 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있다.

본 연구에서는 토양 내 주요 오염물질인 비소 및 중금속의 결합형태별 함량분포를 알아보기 위하여 2

가지 연속추출법을 이용하였다.

토양 내 비소의 연속추출방법은 La Force가 제안한 방법을 따라서 100mesh로 사분한 토양시료에 1M MgCl₂를 가하여 Water-soluble 및 exchangeable As를 침출한 다음 원심분리기를 이용하여 토양시료와 침출액을 분리하고 0.2 μ m cellulose acetate membrane filter로 여과하여 그 침출액을 측정용기에 넣고 증류수로 남은 토양시료를 세척한 후, 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 그림 7에서 나타낸 모식도와 같은 절차로 결합 형태별 비소를 침출시켜 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometea)를 이용하여 측정하였다.

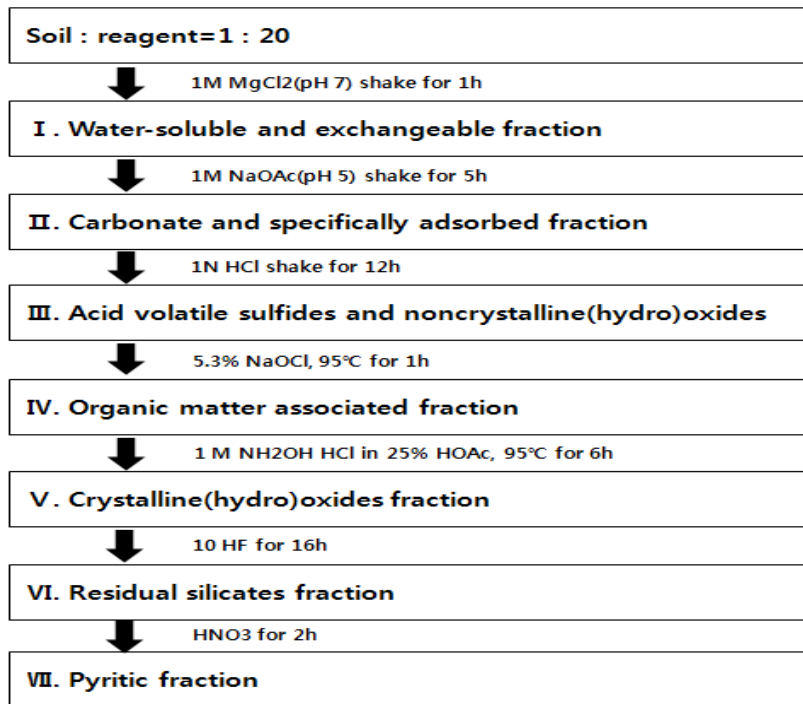
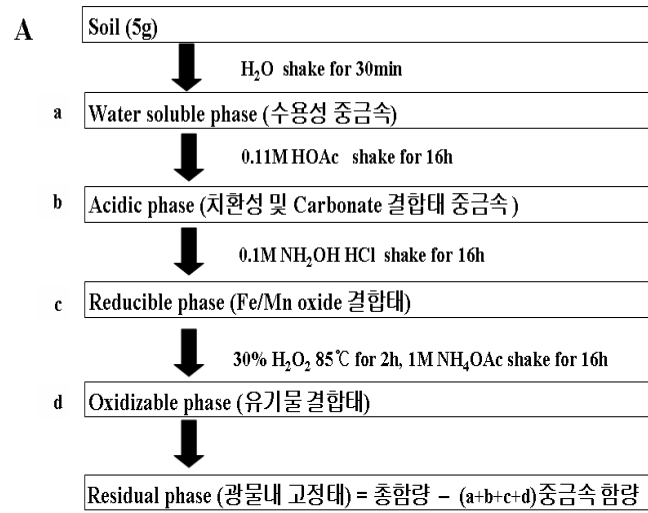


그림 7. 토양 내 비소의 연속분획 분석절차
(La Force et al., 2000)

비소를 제외한 일반중금속에 대해서는 그림 8에서와 같이 토양에 증류수를 이용하여 수용성 중금속성분(water soluble)을 침출한 후, 0.11M acetic acid를 가하여 치환성 및 carbonate 결합태 중금속성분(exchangeable+acidic phase)을 침출하였다. 나머지 토양에 0.1M NH₂OH·HCl용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속성분(reducible phase)을 침출한 후 30% H₂O₂를 가하여 85°C에서 유기물을 분해 후 1M NH₄OAc 용액을 가하여 유기물 결합태 중금속성분(oxidizable)을 침출하였다. 광물 내 고정태 중금속성분은 총 중금속 함량과 위의 4가지 형태 카드뮴 함량 합의 차로서 환산하였다(Ariza, 1999; Kaasalainen, 2003). 이때 침출액은 0.2 μ m cellulose acetate membrane filter로 여과 후 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 정량하여 중금속 함량을 측정하였다.



B 왕수분해에 의한 중금속 전(total heavy metal)함량 조사

그림 8. 토양 내 중금속 성분의 연속분획 분석절차

3. 결과 및 고찰

3.1. 처리구 내 토양 pH

현장실증시험 처리구 설치 직후부터, 처리구 내 토양의 pH는 1처리구(무처리)보다 안정화처리재료를 적용시킨 2~5 처리구에서 비교적 높은 경향을 나타내었는데, 안정화처리를 적용하기 전 약산성상태를 나타낸 처리구 내 토양은 관측기간동안 측정된 pH의 평균값을 기준으로 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) > 5처리구(석회석 5%), > 4처리구(석회석 3%) > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) 순으로 높은 것으로 나타났다(그림 9). 대부분의 양이온성 중금속 성분들이 토양의 pH가 상승되면 토양내 상대 음이온과 침전하여 토양 내 이동성(Mobility) 및 식물의 이용도(bioavailability)가 낮은 형태로 전환된다는 점을 고려하여 볼 때(Kaasalainen, 2003), 약 산성상태인 1처리구(무처리)에 비해 2~5처리구는 안정화 처리재료의 적용으로 상대적으로 높아진 pH에 기인하여 토양 내 중금속 성분들의 저감을 기대할 수 있을 것으로 예상되었다.

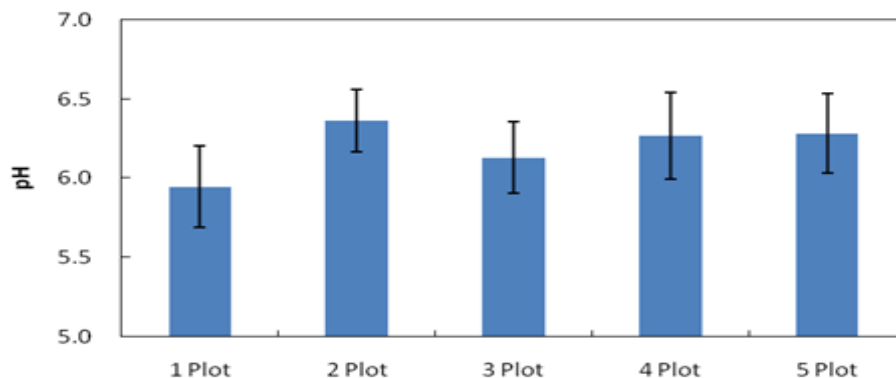


그림 9. 각 처리구별 토양 pH

3.2. 처리구 내 토양의 CEC(양이온교환능력)

현장실증시험 처리구 설치 후 부터, 각 처리구별 토양의 CEC(양이온교환능력)는 안정화 처리를 적용한 2~5 처리구 토양이 1처리구(무처리)보다 상당히 높은 경향을 보였으며(그림 10), 처리구 토양의 CEC(양이온교환능력) 평균값을 기준으로 5처리구(석회석 5%), > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(석회석 3%) 순으로 석회석의 혼합비에 비례하여 높은 것으로 나타났다(그림 10). 이러한 원인은 CEC(양이온교환능력)가 점토의 함량, 유기물의 함량, pH 그리고 산화물의 함량 등에 따라서 민감하게 변하는 것을 고려하여 볼 때(김정대, 2002), 오염토양에 안정화재료(석회석, 제강슬래그)를 처리함에 따른 pH의 상승과 안정화 처리재료(석회석, 제강슬래그)에 다량 함유되어 있는 칼슘(Ca)과 철(Fe) 산화물들의 영향과 관계가 있는 것으로 판단되었으며(표 3), 특히 양이온교환능력이 매우 우수한 칼슘(Ca)의 영향이 가장 큰 것으로 예상되었다(Sparks, 1995). 또한 토양의 CEC(양이온교환능력)가 높을수록 양이온의 중금속 흡착능이 증대되어 중금속 성분들이 크게 저감되었던 기존의 연구들을 검토해 볼 때(김규연, 1993; 문정호, 2006; 최 정, 1991; Kuo, 1980), 안정화 처리재료의 적용으로 토양 내 CEC가 1처리구(무처리)에 비해 상당히 증가한 2~5처리구의 중금속 저감효과가 기대되었다.

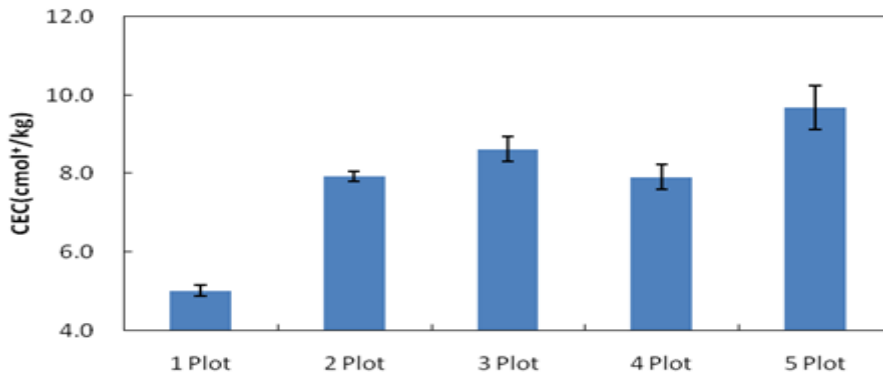


그림 10. 각 처리구별 토양의 CEC(양이온 교환능력)

3.3. 처리구 내 토양의 토양공정시험결과

관측기간동안 각 처리구에서 채취한 토양에 대한 토양공정시험결과들을 표 4에 정리하였다. 토양공정시험결과, 각 처리구와 시료채취일 마다 분석결과들의 차이가 표준편차 값에서 알 수 있듯이 매우 크게 나타났는데, 이는 오염지역에 처리구를 설치하는 과정에서 오염토양이 각 처리구당 약 1.8ton으로 상당히 많은 양이 적용됨에 따른 토양 내 오염성분들의 비균질적 분포에 기인한 것으로 판단되었다. 그리고 각 처리구내 오염성분들의 농도를 평균값으로 비교해 볼 때, 대부분 처리구와 관계가 없이 오염기준을 초과하였고 카드뮴과 아연의 경우는 그 농도가 매우 높은 것으로 나타났다.

우리나라의 토양공정시험방법은 가용성 분석물질(Cd, Pb, Cu, Cr⁶⁺, As)에 대해서는 0.1N염산용액(As는 1N염산)을 이용하고, 전함량 분석물질(Zn, Ni)에 대해서는 왕수(염산+질산)를 이용하여 토양을 완전 분해한 후 그 농도를 분석하도록 되어 있다. 가용성 분석물질을 용출하는 0.1N 염산용액과 1N 염산용액은 그 pH의 이론적 농도가 각각 pH=1과 pH=0으로 아주 낮은 편이고, 전함량 분석을 위한 왕수(염산+질산)는 토양을 분해 할 정도로 강한 산(acid)이라고 할 수 있는데, 강산성용액을 사용하는 토양 중금속 분석방법은 실제 자연상태에서 지하수로 용출될 수 있는 토양 내 오염성분들의 이동성(Mobility)과 식물 이용도(Bioavailability)를 나타내기에는 어렵다는 Hartley(2004)의 연구내용을 고려하여 볼 때, 우리나라 토양공정시험법으로 토양 내 여러 가지 형태로 존재하는 오염성분 중 용해도가 높은 형태를 상대적으로 낮은 용해도를 갖는 형태로 전환시키는 것이 주요 목적인 안정화 공법에 대한 효과를 검토하기에는 어

려울 것으로 판단되었다.

표 4. 처리구 내 토양의 중금속 분석결과(토양공정시험법)

구 분	Heavy metals(mg/kg)				
	Cd	Pb	Zn	As	
우려기준	1.5	100	300	6	
대책기준	4	300	700	15	
MIN	1 처리구	N.D.	60.43	322.5	1.26
	2 처리구	N.D.	22.75	361.15	0.62
	3 처리구	N.D.	4.66	358.24	1.51
	4 처리구	N.D.	2.39	296.28	0.89
	5 처리구	N.D.	19.67	335.13	1.25
MAX	1 처리구	8.69	272.53	719.44	11.57
	2 처리구	10.22	156.34	941.13	12.84
	3 처리구	9.37	249.74	836.53	15.87
	4 처리구	6.82	144.74	728.57	14.41
	5 처리구	10.37	261.3	807.63	9.39
MEDIAN	1 처리구	7.75	95.43	413.75	4.16
	2 처리구	9.36	72.43	468.45	4.01
	3 처리구	8.96	114.45	445.66	4.74
	4 처리구	5.7	51.23	341.76	4.31
	5 처리구	8.42	41.69	399.81	6.14
AVERAGE	1 처리구	6.22	124.52	478.56	6.14
	2 처리구	7.32	78.91	581.31	6.26
	3 처리구	6.68	119.24	528.33	7.69
	4 처리구	4.60	63.52	412.00	6.97
	5 처리구	7.00	85.45	512.06	6.06
STDEV	1 처리구	2.75	64.97	146.56	3.98
	2 처리구	3.07	45.41	228.49	4.45
	3 처리구	6.68	119.24	528.33	7.69
	4 처리구	1.98	42.97	154.26	4.95
	5 처리구	3.29	80.68	172.51	2.77

3.2. 처리구 내 토양의 중금속 분획특성

관측기간동안 각 처리구에서 채취한 토양시료에 대해서 연속추출법을 실시하여 중금속들의 존재형태를 조사하였으며, 그림 11에 각 존재형태별로 분석된 중금속 농도의 평균값들을 이용하여 총 함량에 대한 백분율로 나타내었다.

아연(Zn)의 경우 각 처리구 토양 내 존재형태는 잔류성 형태(residual) > 산화성 형태(Oxidizable) > 환원성형태(reducible) > 교환성형태(exchangeable) 순서로 잔류성 형태(residual)가 가장 높은 비율을 존재하는 것으로 나타났으며(그림 11(a)), 대조구인 1처리구(무처리)를 포함한 각 처리구 모두 유사한 존재형태비율을 보였다.

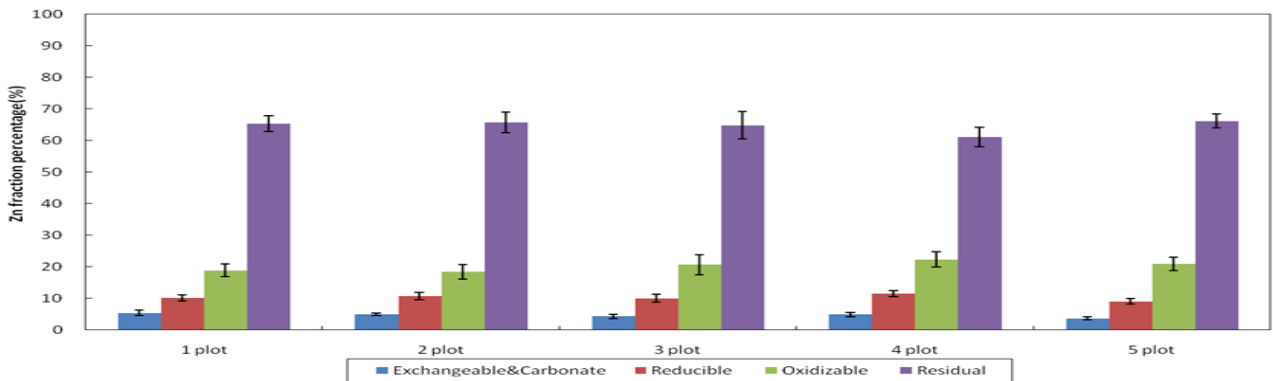
카드뮴(Cd)의 경우 대조구인 1처리구(무처리)를 포함한 각 처리구 모두 잔류성 형태(residual) > 환원성형태(reducible) > 교환성형태(exchangeable) > 산화성 형태(Oxidizable) 순서로 잔류성 형태(residual)가 가장 높은 비율을 나타내었으며, 산화성 형태(Oxidizable)가 거의 존재하지 않는 특성을 보였다(그림 11(b)). 이러한 특성은 카드뮴이 다른 중금속에 비해 교환성형태(exchangeable)와 환원성형태(Oxidizable)가 가장 높게 존재하고 있는 것과 관계가 있을 것으로 판단되었다.

납(Pb)의 경우 대조구인 1처리구(무처리)를 포함한 각 처리구 모두 산화성 형태(Oxidizable) > 잔류성 형태(residual) > 환원성형태(reducible) > 교환성형태(exchangeable) 순서로 산화성 형태(Oxidizable)가

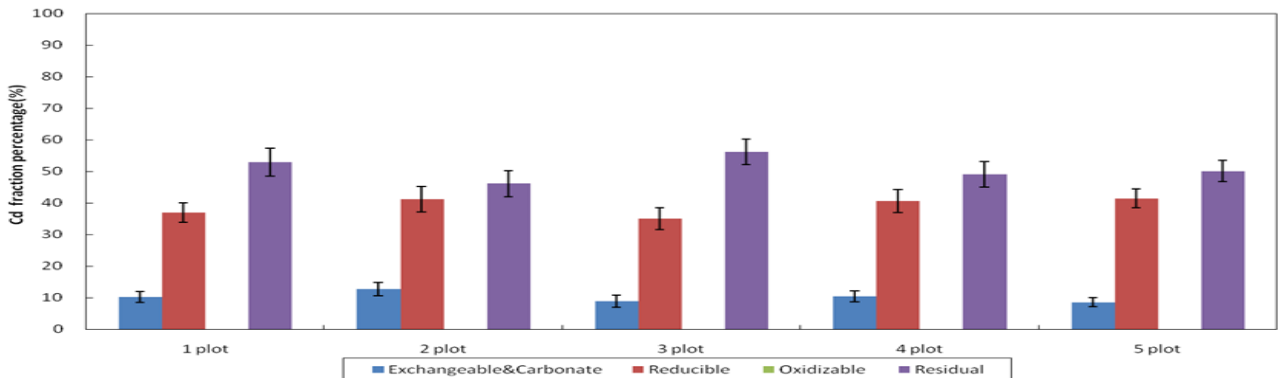
가장 높게 존재하는 것으로 나타났으며, 교환성형태(exchangeable)가 다른 중금속에 비해 가장 낮은 경향을 보였다(그림 11(c)).

비소(As)의 경우는 대조구인 1처리구(무처리)를 포함한 각 처리구 대부분 잔류성 형태(residual) > 산휘발성황화물 형태(Acid volatile sulfides & noncrystalline) > 산화성 형태(organic matter) > 탄산염결합 형태(carbonate adsorbed) ≈ 수용성 및 교환성형태(water-souble & exchangeable) 순서로 잔류성 형태(residual)가 가장 높게 존재하는 것으로 나타났다(그림 11(d)).

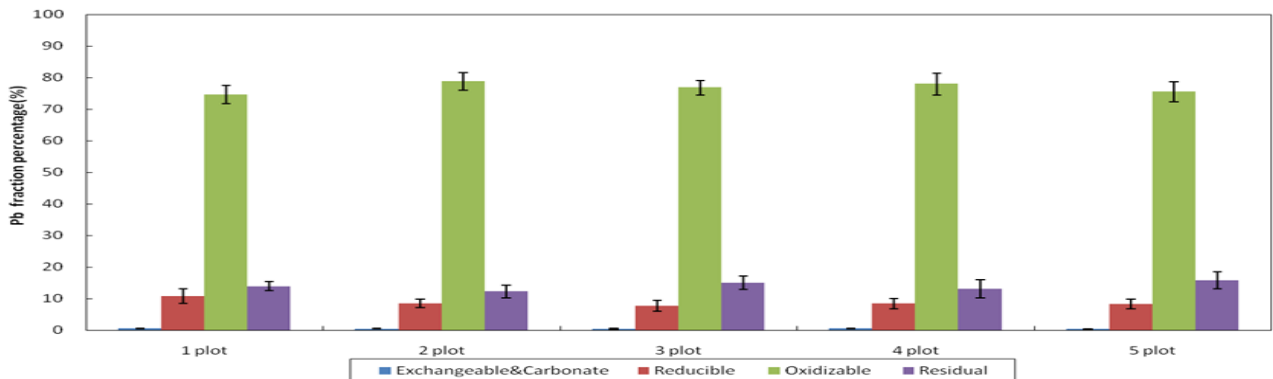
각 처리구의 토양 내 중금속 존재형태들은 대조구인 1처리구(무처리)와 안정화재료(석회석, 제강슬래그)를 적용한 2~5처리구 모두 거의 큰 차이를 보이지 않았는데, 이러한 경향은 안정화공법의 주요 저감 대상성분이 토양 내 용해도가 높은 중금속 형태인 것을 감안할 때, 각 처리구 토양 내 용해도가 높아 약산성과 식물에 의해 쉽게 용출되거나 흡수될 수 있는 형태로 분류되는 교환성 및 탄산염결합 형태가 상대적으로 매우 낮게 분포하여 다른 존재형태에 대한 변화 정도가 미미한 것으로 판단되었다.



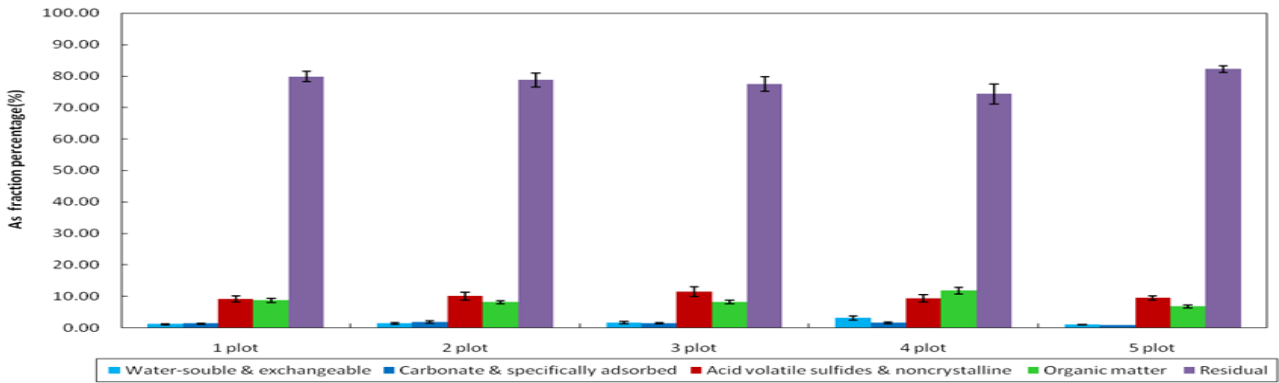
(a) 각 처리구별 토양 내 아연의 분획특성



(b) 각 처리구별 토양 내 카드뮴의 분획특성



(c) 각 처리구별 토양 내 납의 분획특성



(d) 각 처리구별 토양 내 비소의 분획특성

그림 11. 관측기간 동안 각 처리구별 토양내 중금속의 존재형태

그러나 토양 내 오염성분의 이동성(mobility) 및 식물이용도(bioavailability)에 가장 영향이 큰 교환성 및 탄산염결합 형태는 각 처리구별로 안정화 처리재료에 의한 효과가 비교적 뚜렷하게 관찰되었으며, 그 결과를 그림 12에 나타내었다.

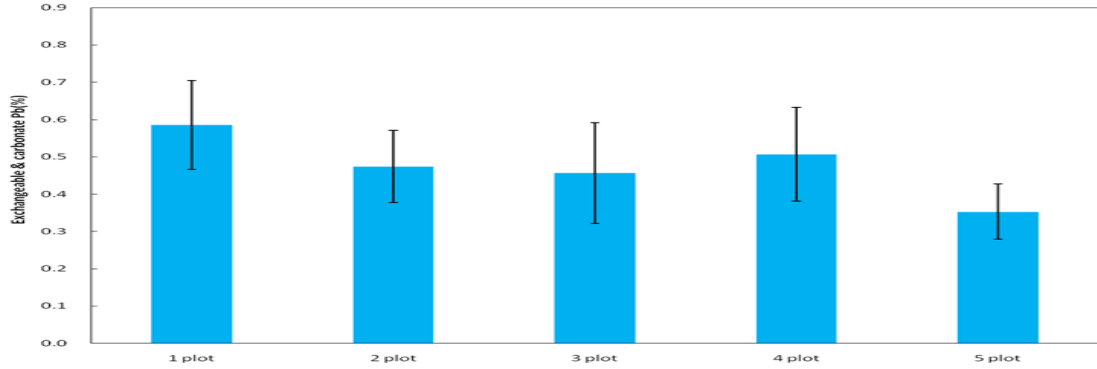
아연(Zn)의 경우 관측기간동안 처리구 토양 내 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate) 아연은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 저감되었으며, 5처리구(석회석 5%) > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(석회석 3%) 순서로 CEC(양이온교환능력)가 높을수록 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate) 아연의 함량비율이 낮은 것으로 나타났다(그림 12(a)).

카드뮴(Cd)의 경우 관측기간동안 처리구 토양 내 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합형태(carbonate) 카드뮴은 CEC(양이온교환능력)가 가장 높았던 5처리구(석회석 5%)와 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%)에서는 카드뮴이 저감된 경향을 나타내었던 반면 상대적으로 낮은 CEC(양이온교환능력)를 나타내었던 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%)와 4처리구(석회석 3%)는 저감효과가 나타나지 않았다(그림 12(b)).

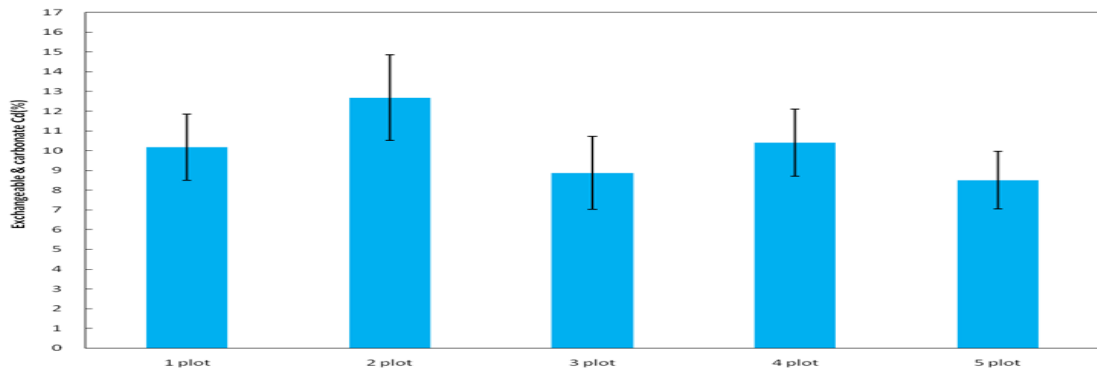
납(Pb)의 경우 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 납은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 저감되었으며, 아연과 카드뮴의 경우와 유의하게 5처리구(석회석 5%) > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(석회석 3%) 순서로 CEC(양이온교환능력)가 높을수록 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합형태(carbonate) 납의 함량비율이 낮은 것으로 나타났다(그림 12(c)).

비소(As)의 경우 관측기간동안 처리구 토양 내 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 비소(As)는 대조구인 1처리구(무처리)를 기준으로 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%), 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) 그리고 4처리구(석회석 3%)는 증가하는 경향을 보였고, 이중 석회석만을 적용시킨 4처리구는 다른 처리구에 비해 급격하게 비소가 증가하였다(그림 12(d)). 그러나 5처리구(석회석 5%)는 다른 처리구와 달리 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate) 비소가 상당히 감소한 경향이 나타났다. 비소(As)가 1처리구(무처리)에 비해 증가한 2, 3, 4처리구의 경우 일반적으로 석회석이 토양 pH를 증가시켜 비소(As)의 용출성을 높이는 특성이 있는 것을 감안 할 때(Hartley, 2004), 석회석에 의해 높아진 토양 pH에 기인하여 비소(As)농도가 증가한 것으로 판단되었다(그림 13(d)). 그러나 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%)와 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%)는 급격하게 비소가 증가한 4처리구(탄산칼슘 3%)에 비해 상당히 낮은 비율로 비소(As)가 증가하였는데, 이는 석회석과 함께 적용시킨 제강슬래그가 비소(As) 저감에 뛰어난 효과가 있는 철(Fe)성분을 다량 포함하고 있는 것과 관계가 있을 것으로 판단되었다(표 3). 또한 석회석 5%로 가장 높은 혼합비를 적용시킨 5처리구에서는 1처리구(무처리)보다 비소가 상당히 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 일반적으로 석회석이 pH 상승에 기인하여 비소(As)의 용출성을 높이는 제재로 인식되고 있으나, 기존의 연구결과에서 처리효율은 높지 않지만 석회석 내 칼슘성분과 흡착반응에 의한 저감효과가 보고된 것을 감안할 때(Hartley, 2004), 상대적으

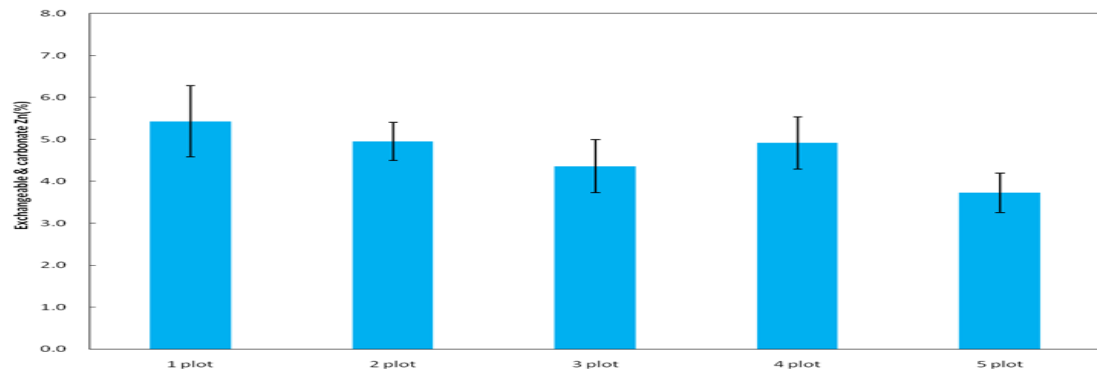
로 높은 석회석의 혼합비 비례하여 증가한 칼슘(Ca)성분과 관계가 있는 것으로 예상되었다. 그리고 Hartley(2004)는 비소오염토양의 종류나 특성에 따라 석회석에 의한 비소용출이 달라질 수 있다고 했는데, 토양의 종류와 특성뿐만 아니라 석회석의 적용 혼합비에 따라서도 상이한 비소용출결과를 관찰할 수 있을 것으로 예상되었다.



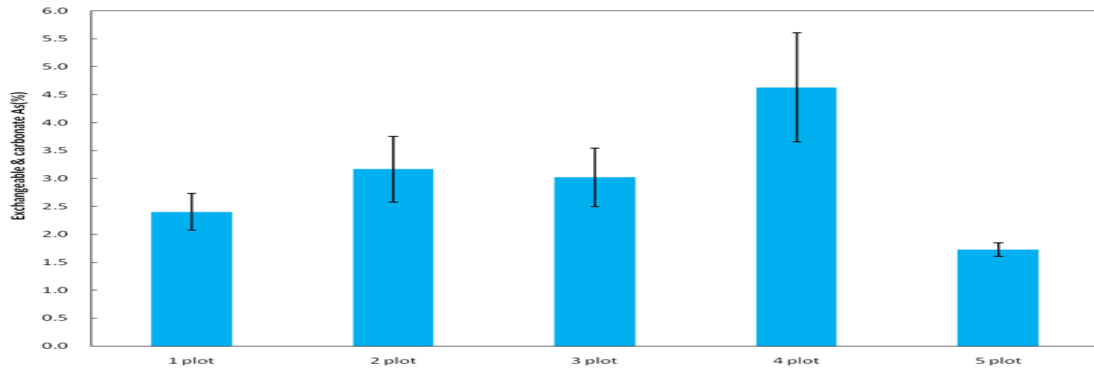
(a) Exchangeable 및 carbonate 아연의 분획특성



(b) Exchangeable 및 carbonate 카드뮴의 분획특성



(c) 각 처리구별 Exchangeable 및 carbonate 납의 분획특성



(d) Exchangeable 및 carbonate 비소의 분획특성

그림 12. 각 처리구별 Exchangeable 및 carbonate 중금속의 분획특성

이상의 결과들을 비교해 보면, 토양 내 양이온 중금속인 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 그리고 납(Pb)의 경우 토양 내 용해도가 높은 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)가 토양의 CEC(양이온교환 능력)와 아주 밀접한 관계를 나타내었는데, 일반적인 pH 환경에서 표면이 음전화로 대전되어 있는 토양 입자의 불균형을 물에 용해되어 있는 양이온들을 끌어들이어 균형을 이루는 CEC의 특성을 고려해 볼 때 (한경옥, 2005), 토양 내 다양한 중금속 존재형태 중 용해도가 높은 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 중금속 성분들이 토양의 CEC(양이온교환능력)영향을 가장 많이 받는 것으로 판단되었다. 그리고 이들 중금속 성분들의 토양 내 저감정도는 대조구인 1처리구(무처리)를 기준으로 그림 13 과 같이 안정화 처리재료를 적용한 2~5처리구 모두 납(Pb) > 아연(Zn) > 카드뮴(Cd)의 순으로 높게 나타났다. 이는 일반적으로 토양 내 양이온의 중금속 성분이 납(Pb) > 구리(Cu) > 아연(Zn) > 카드뮴(Cd)의 순서로 선호하여 흡착된다는 McLean & Bledsoe(1992)의 연구내용과 유사하였으며, 이는 구리(Cu)가 토양 내에서 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)의 흡착을 저해하며 구리(Cu)와 아연(Zn)은 카드뮴(Cd)의 흡착을 저해한다는 Kuo(1980) 등의 토양 중금속 흡착실험 결과와 유사하였다(김규연, 1993). 이러한 기존의 연구들을 고려해 볼 때, 2처리구와 4처리구에서 카드뮴(Cd)의 저감효과가 관찰되지 않았던 원인은 카드뮴(Cd)이 토양과 내 중금속의 흡착선호도와 경쟁관계에서 최하위 성분인 것과 어느 정도 관계가 있을 것으로 판단되었다.

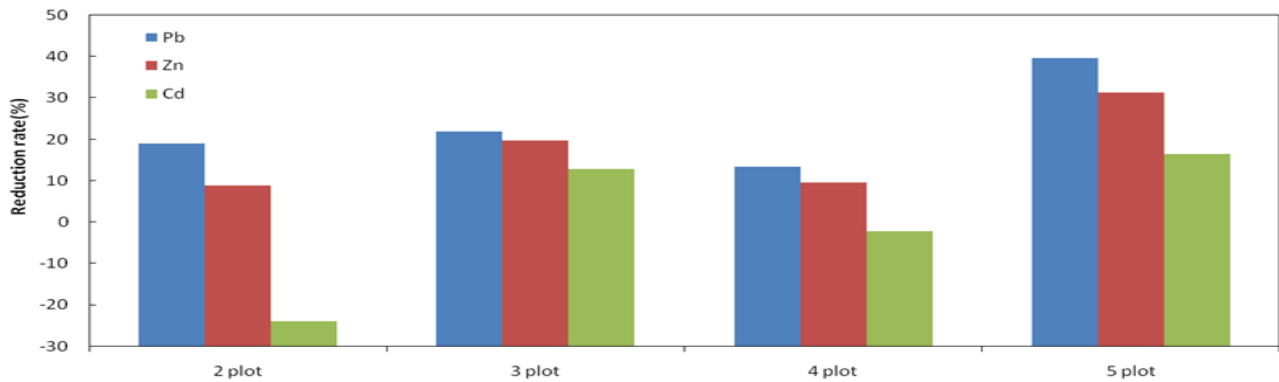


그림 13. 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate) 중금속 성분의 저감율

음이온인 비소(As)의 경우는 CEC(양이온교환능력)와 밀접한 관계를 나타내었던 양이온의 중금속 성분과는 다른 경향을 나타내었다. 5처리구(석회석 5%)를 제외한 모든 처리구에서 대조구인 1처리구(무처리)보다 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate) 비소(As)가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 급격하게 비소가 증가한 4처리구(석회석 3%)에 비해 제강슬래그와 함께 적용한 2처리구와 3처리구는 비소(As)의 증가정도가 낮았다. 이는 제강슬래그에 함유하고 있는 비소(As) 저감물질인 철(Fe)성분과

관계가 있을 것으로 예상되었고 이러한 결과로 pH를 증가시켜 비소(As)의 용출성을 증가시킬 수 있는 석회석에 제강슬래그를 함께 적용시켜 줌으로써 비소(As)의 용출성을 특정 혼합비의 석회석만을 적용했을 때보다 상대적으로 비소(As)용출을 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

중금속 오염 농경지에 대한 안정화 공법의 효과를 검토하기 위해 실제 오염농경지에 처리구를 설치하여 현장실증시험을 실시하였으며, 그 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

○ 처리구 내 토양의 pH는 알칼리도가 높은 안정화처리재료 적용시킨 2~5 처리구각 대조구인 1처리구(무처리)보다 비교적 높게 나타났다.

○ 안정화처리재료를 적용한 2~5처리구 토양의 CEC(양이온교환능력)는 안정화처리재료 적용함에 따른 토양 pH상승과 칼슘(Ca) 및 철(Fe) 산화물의 증가로 1처리구(무처리) 보다 상당히 높게 증가하는 경향을 보였고, 5처리구(석회석 5%), > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(석회석 3%)의 순서로 높은 것으로 나타났다.

○ 각 처리구 토양 내 중금속 성분들의 존재형태는 안정화 공법의 주요 저감성분인 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 성분들이 다른 존재형태들 보다 상대적으로 매우 낮게 존재하는 것과 관련되어 안정화 처리재료의 적용에 따른 큰 변화는 관찰되지 않았다.

○ 토양 내 양이온 중금속 성분인 아연(Zn), 납(Pb) 그리고 카드뮴(Cd)의 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)는 5처리구(석회석 5%), > 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(석회석 3%)의 순서로 CEC(양이온교환능력)가 클수록 낮은 경향을 보여 CEC(양이온교환능력)와 밀접한 관계를 나타내었다.

○ 음이온 중금속 성분인 비소(As)의 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)는 CEC(교환성양이온)의 영향을 크게 받았던 양이온의 중금속 성분들과 다른 경향을 나타내었다. 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%), 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%) 그리고 4처리구(석회석 3%)는 안정화 처리재료의 적용에 따라 높아진 pH에 의해 비소(As)가 대조구인 1처리구(무처리)에 보다 증가하였다. 그러나 석회석 만을 적용시킨 4처리구에 비해 2처리구(석회석 3%+제강슬래그 2%)와 3처리구(석회석 4%+제강슬래그 1%)에서는 비소의 증가정도가 매우 낮았다. 이는 제강슬래그에 다량 함유된 비소저감물질인 철(Fe)성분과 관계가 있는 것으로 예상되었다. 그리고 최대 혼합비인 석회석 5%를 적용시킨 5처리구에서는 비소의 저감효과가 관찰되었으며, 이는 석회석이 다량함유하고 있는 칼슘(Ca)성분과 관계가 있는 것으로 판단되었다. 이러한 결과로 토양 내 비소(As)성분은 토양의 특성 뿐만 아니라 석회석의 혼합비에 따라라도 상이한 비소용출결과를 관찰할 수 있을 것으로 예상되었다.

○ 각 처리구 토양 내 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 중금속 성분들의 저감정도는 납(Pb) > 아연(Zn) > 카드뮴(Cd) 순서로 일반적인 토양 내 중금속 흡착우선순위와 유사한 경향을 나타내었다.

이상을 종합 해 볼 때, 대상 오염 농경지에 석회석과 제강슬래그를 적용시킬 경우 오염 토양의 pH와 CEC(양이온교환능력)를 증가시켜 주변 환경으로 유출가능성이 높은 교환성(exchangeable) 및 탄산염결합 형태(carbonate)의 양이온 중금속 성분들을 저감할 수 있을 것을 예상되었으며, 음이온 중금속 성분인 비소(As)의 경우는 석회석을 적용시 문제로 인식되었던 비소의 용출성을 산업부산물인 제강슬래그나

석회석을 적절한 혼합비로 적용시켜 줌으로써 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 김규연, 이동훈, 김동민(1993), “복토재로서 연탄재와 토양의 중금속 흡착능에 관한 기초연구”, 대한환경공학회지, Vol. 16, No. 2, pp.207~212.
2. 김정대(2002), “Soil Washing을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및 주변오염 토양 처리”, 건국대학교 박사학위논문.
3. 농촌공사(2008), 토양오염과 농작물오염의 상관관계 연구 보고서.
- 4.
5. 농촌진흥청(2000), 토양 및 식물체분석법.
6. 문전호, 김태진, 최충호, 김철규(2006), “점토광물에 의한 중금속 흡착 특성”, 대한환경공학회지, Vol. 28, No. 7, pp.704~712.
7. 최정, 이정재, 허남호(1991), “Cadmium 汚染土壤에서 Cadmium 除去方法의 開發”, Korean J., Environ., Agric., Vol. 10, No. 2, pp.128~132.
- 8.
9. 환경부(1999), 토양오염공정시험방법.
10. 한경욱(2005), “유해 중금속으로 오염된 달천광산 주변 토양에 대한 토양세척적용”, 경성대학교 석사학위논문.
11. Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W.(2004), “Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests”, Environmental Pollution 131, pp.495-504.
12. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C.(2008), “Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review”, Waste Management 28, pp.215 - 225.
13. Kuo. S, A. S. Baker(1980), “Sorptions of Copper, Zinc and Cadmium by Some Acid Soils”, Soil Sci., 44, pp.969
14. Marika Kaasalainen, Markku Yli-Halla(2003), “Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils”, Environmental Pollution 126, pp.225-233.
15. Sparks, D. L.(1995), “Environmental soil Chemistry”, Academic Press, Inc.